

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-013767

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

G03G 15/04
G03G 5/147
G03G 9/08
G03G 9/107
G03G 9/113
G03G 15/02
G03G 15/08

(21)Application number : 11-184672

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.06.1999

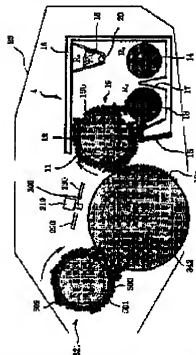
(72)Inventor : OKADO KENJI
FUJITA RYOICHI
YANAI SHINYA
KATSUTA YASUSHI
MIZOE MAREKATSU

(54) ELECTORPHOTOGRAPHIC DEVICE AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic device where variation of image density or deterioration in line reproducing ability are not generated even when continuous printing of a great number of pieces is carried out.

SOLUTION: In the electrophotographic device where an electrifying means 321 provided with an electrifying member 502 that is installed in contact with an electrophotographic photoreceptor body, an exposure means 210, a developing means 4 and a transfer means are installed in a periphery of the electrophotographic photoreceptor body 342 along a direction of movement of an electrophotographic photoreceptor body surface in this sequence, a surface layer of the electrophotographic photoreceptor body is provided with volume resistivity value that is 108 to 10¹⁴ Ωcm, the electrifying member is provided with the volume resistivity value that is 104 to 10⁹ Ωcm and electric field forming means 220 and 230 provided with electrodes to prevent soiling of the exposure means by a toner are provided upstream and/or downstream of the exposure means.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

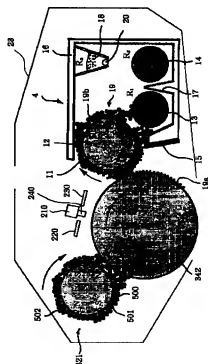
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 G 15/04		G 0 3 G 15/04	2 H 0 0 3
5/147	5 0 3	5/147	2 H 0 0 5
9/08		15/02	2 H 0 6 8
9/107		9/08	2 H 0 7 6
9/113			3 7 4 2 H 0 7 7
審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 26 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平11-184672	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成11年6月30日 (1999.6.30)	(72) 発明者	岡戸 謙次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	藤田 亮一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敏介 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電子写真装置及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度の変化及びライン再現性の低下の生じない電子写真装置を提供することにある。

【解決手段】 電子写真感光体342の周囲に、該電子写真感光体に接触配置された帯電部材502を有する帯電手段321、露光手段210、現像手段4及び転写手段を、順次該電子写真感光体表面の移動方向に沿って配置されている電子写真装置において、該電子写真感光体の表面層が $10^1 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を有し、該帯電部材が $10^1 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を有し、該露光手段の上流および/または下流側に、トナーによる露光手段の汚染を防止するための電極を有する電界形成手段220、230を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子写真感光体の周囲に、(i) 該電子写真感光体の表面に接触して帯電するための帯電部材を有する帯電手段、(i i) 該帯電された電子写真感光体に露光手段による露光により静電潜像を形成するための露光手段、(i i i) 該静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段及び(i v) 該トナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写するための転写手段が、順次該電子写真感光体表面の移動方向に沿って配置されている電子写真装置において、該電子写真感光体の表面層が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、

該帯電部材が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、該露光手段の上流および／または下流側に、トナーによる露光手段の汚染を防止するための電極を有する電界形成手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 2】 該帯電手段は、帯電用磁性粒子及び該磁性粒子を磁氣的に拘束して帯電磁気ブラシを形成するための磁性粒子保持部材を有しており、体積抵抗値 $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ を有する該帯電部材が、該帯電用磁性粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真装置。

【請求項 3】 転写手段と帯電手段の間、及び帯電手段と現像手段の間に、転写後の電子写真感光体上に残留するトナーを回収・貯蔵するクリーニング手段を有さない請求項 1 又は 2 に記載の電子写真装置。

【請求項 4】 前記帯電用の磁性粒子が、その表面に 6 以上の炭素数を有する直鎖状のアルキル基を有するカップリング剤を有している請求項 2 又は 3 に記載の電子写真装置。

【請求項 5】 前記帯電用の磁性粒子が、その表面にアミノ基を有するカップリング剤を有している請求項 2 又は 3 に記載の電子写真装置。

【請求項 6】 前記帯電用の磁性粒子が、その表面に 6 以上の炭素数を有する直鎖状のアルキル基を有するカップリング剤及びアミノ基を有するカップリング剤を有している請求項 2 又は 3 に記載の電子写真装置。

【請求項 7】 カップリング剤の存在量が磁性粒子全質量に対し $0.0001 \sim 0.5$ 重量％である請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 8】 カップリング剤の中心元素がチタン、アルミニウム及びケイ素から選択される請求項 4 乃至 7 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 9】 磁性粒子の平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 2 乃至 8 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 10】 磁性粒子の平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 2 乃至 8 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 11】 磁性粒子の平均粒径が $5 \sim 35 \mu\text{m}$ である請求項 2 乃至 8 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 12】 前記現像手段が外添剤を有するトナー

を有し、該トナーが $1 \sim 9 \mu\text{m}$ の重量平均粒径を有し、該外添剤が $0.012 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の重量平均粒径を有する請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 13】 トナーの S F -1 が $100 \sim 160$ であり、S F -2 が $100 \sim 140$ である請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 14】 トナーの S F -1 が $100 \sim 140$ であり、S F -2 が $100 \sim 140$ である請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 15】 現像手段が反転現像手段である請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 16】 現像手段がトナーと磁性キャリアを有する二成分現像剤を有する請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 17】 磁性キャリアが $15 \sim 45 \mu\text{m}$ の重量平均粒径を有する請求項 16 に記載の電子写真装置。

【請求項 18】 磁性キャリアが $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ の飽和磁化及び $5 \sim 200 \text{ mT}$ の保持力を有する請求項 16 又は 17 に記載の電子写真装置。

【請求項 19】 磁性キャリアが、下記式 (I I) (Fe_xO_y)、(C)、式 (I I) [式中、C は Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 MnO 、 Li_2O またはそれらの混合物を示し、 α 、 β は重量比を示し、かつ下記条件 $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ 、 $\alpha + \beta \leq 1$ を満足する。] で示される化合物を結着樹脂中に分散して行う重合法によって製造された球状キャリアである請求項 16 乃至 18 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 20】 電子写真感光体に接触配置された帯電部材を有する帯電手段に電圧を印加することにより、該電子写真感光体を帯電する帯電工程、該帯電された電子写真感光体に露光手段により光を照射することにより静電潜像を形成する露光工程、該形成された静電潜像をトナーを用いて現像することによりトナー画像を形成する現像工程、及び現像されたトナー画像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程を有する画像形成方法において、

該電子写真感光体の表面層が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、

該帯電部材が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、該露光手段の上流および／または下流側に、トナーによる露光手段の汚染を防止するための電極を有する電界形成手段を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 21】 該帯電手段は、帯電用磁性粒子及び該磁性粒子を磁氣的に拘束して帯電磁気ブラシを形成するための磁性粒子保持部材を有しており、体積抵抗値 $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、

該露光手段の上流および／または下流側に、トナーによる露光手段の汚染を防止するための電極を有する電界形成手段を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 22】 該帯電手段は、帯電用磁性粒子及び該磁性粒子を磁氣的に拘束して帯電磁気ブラシを形成するための磁性粒子保持部材を有しており、体積抵抗値 $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、

該露光手段の上流および／または下流側に、トナーによる露光手段の汚染を防止するための電極を有する電界形成手段を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 23】 該帯電手段は、帯電用磁性粒子及び該磁性粒子を磁氣的に拘束して帯電磁気ブラシを形成するための磁性粒子保持部材を有しており、体積抵抗値 $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、

$\sim 10^3 \Omega \text{ cm}$ を有する該帯電部材が該帯電用磁性粒子であることを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 23】 転写工程と帯電工程の間、及び帯電工程と現像工程の間に、転写工程後の電子写真感光体上に残留するトナーを回収し貯蔵するクリーニング工程を有さない請求項 21 又は 22 に記載の画像形成方法。

【請求項 24】 前記帯電用の磁性粒子が、その表面に 6 以上の炭素数を有する直鎖状のアルキル基を有するカップリング剤を有している請求項 22 又は 23 に記載の画像形成方法。

【請求項 25】 前記帯電用の磁性粒子が、その表面にアミノ基を有するカップリング剤を有している請求項 22 又は 23 に記載の画像形成方法。

【請求項 26】 前記帯電用の磁性粒子が、その表面に 6 以上の炭素数を有する直鎖状のアルキル基及びアミノ基を有するカップリング剤を有している請求項 22 又は 23 に記載の画像形成方法。

【請求項 27】 カップリング剤の存在量が磁性粒子全質量に対し 0.0001～0.5 重量％である請求項 22 乃至 26 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 28】 カップリング剤の中心元素がチタン、アルミニウム及びケイ素から選択される請求項 24 乃至 27 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 29】 磁性粒子の平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 22 乃至 28 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 30】 磁性粒子の平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 22 乃至 28 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 31】 磁性粒子の平均粒径が $5 \sim 35 \mu\text{m}$ である請求項 22 乃至 28 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 32】 前記現像工程が外添剤を有する重量平均粒径 $1 \sim 9 \mu\text{m}$ のトナーを有し、該外添剤が 0.012～0.4 μm の重量平均粒径を有する請求項 21 乃至 31 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 33】 トナーの SF-1 が 100～160 であり、SF-2 が 100～140 である請求項 21 乃至 32 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 34】 トナーの SF-1 が 100～140 であり、SF-2 が 100～140 である請求項 21 乃至 32 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 35】 現像工程が反転現像工程である請求項 21 乃至 34 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 36】 現像工程がトナーと磁性キャリアを用いる二成分現像剤を有する請求項 21 乃至 35 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 37】 磁性キャリアが $15 \sim 45 \mu\text{m}$ の重量平均粒径を有する請求項 36 に記載の画像形成方法。

【請求項 38】 磁性キャリアが $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ の飽和磁化及び $5 \sim 200$ エルステッドの保持力を有する請求項 36 又は 37 に記載の画像形成方法。

【請求項 39】 磁性キャリアが、下記式 (11) (Fe_xO_y)、(C) 式 (11) [式中、C は Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 MnO 、 Li_2O またはそれらの混合物を示し、 α 、 β は重量比を示し、かつ下記条件 $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ 、 $\alpha + \beta \leq 1$ を満足する。] で示される化合物を結着樹脂中に分散して行う重合法によって製造された球状キャリアである請求項 36 乃至 38 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 40】 磁性キャリアが、架橋性シリコーン樹脂及び/またはフッ素原子含有樹脂で被覆されている請求項 36 乃至 39 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電氣的潜像を現像、転写、定着する電子写真装置、画像形成方法及びプロセスカートリッジに関し、とりわけ、接触帯電手段によって帯電後、潜像形成を行う電子写真装置及び画像形成方法、更には長期にわたって注入帯電性の安定した電子写真装置及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、帯電手段及び画像露光手段により感光体上に静電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像（トナー画像）とし、紙などの転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力などにより転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。この際、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナー粒子は、クリーニング工程により感光体上より除去される。

【0003】 近年、電子写真感光体の光導電性物質として種々の有機光導電物質が開発され、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分型のものも実用化され、複写機やプリンターやファクシミリなどに搭載されている。このような電子写真装置での帯電手段としては、コロナ放電を利用した手段が用いられていたが、多量のオゾンが発生することからフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化またはランニングコストのアップなどの問題点があった。

【0004】 このような問題点を解決するための技術として、ローラまたはブレードなどの帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し、所謂バッシュェンの法則で解吸できるような放電をすることによってオゾンの発生を極力抑えた帯電方法が開発され、この中でも特に帯電部材として帯電ローラを用いたローラ帯電方式が、帯電の安定性といふ点から好ましく用いられている。

【0005】この帯電は帯電部材から被帯電体への放電によって行われるため、ある閾値電圧以上の電圧を印加することにより帯電が開始される。例えば感光層の厚さが約25 μ mの有機光導電性物質を含有する感光体に対して帯電ローラを当接させた場合には、絶対値で約640V以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き1で線形に感光体表面電位が増加する。以後この閾値電圧を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。つまり、感光体表面電位 V_d を得るためには帯電ローラには $V_d + V_{th}$ という必要とされる以上のDC電圧が必要となる。また環境変動などによって帯電ローラの抵抗値が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【0006】このため、異なる帯電の均一化を図るために特開昭63-149669号公報に開示されるように、所望の V_d に相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つAC電圧を重ねた電圧を接触帯電ローラに印加するDC+AC帯電方式が用いられる。これは、ACによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央である V_d に収束し、環境などの外乱には影響されにくい。

【0007】しかしながら、このような帯電方法においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。また、AC電圧の境界に起因する帯電部材と感光体の振動及び騒音（以下AC帯電音と称す）の発生、また、放電による感光体表面の劣化などが顕著になり、新たな問題点となっていた。

【0008】一方、特開昭61-57958号公報に開示されるように、導電性保護膜を有する感光体を、導電性微粒子を用いて帯電する画像形成方法がある。この公報には、感光体として $10^4 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の抵抗を有する半導電性保護膜を有する感光体を用い、この感光体を $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以下の抵抗を有する導電性微粒子を用いて帯電することにより、感光層中に電荷が注入することなく、感光体をムラなく均一に帯電することができ、良好な画像再現を行うことができる旨記載されている。この方法によれば、AC帯電における問題であった振動、騒音などは防止できるが、帯電効率は悪く、また、乾写残トナーを帯電部材である導電性微粒子がかき取るなどによって帯電部材にトナーが付着し、その結果帯電特性の変化が起くる。

【0009】より帯電効率の良い帯電方法としては、感光体へ電荷を直接注入する所謂注入帯電が知られている。

【0010】この帯電ローラ、帯電繊維ブラシ、帯電磁気ブラシなどの接触帯電部材に電圧を印加し、感光体表面にあるトラップ準位に電荷を注入する注入帯電を行う方法は、Japan Hardcopy 92年論文集P

287の「導電性ローラを用いた接触帯電特性」などに記載があるが、これらの方法は、暗所絶縁性の感光体に対して、電圧を印加した低抵抗の帯電部材で注入帯電を行う方法であり、帯電部材の抵抗値が十分に低く、更に帯電部材に導電性を持たせる材質（導電フィラーなど）が表面に十分に露出していることが条件になっていた。このため、前記の文献においても帯電部材としてはアルミ箔や、高温環境下で十分抵抗値が下がったイオン導電性の帯電部材が好ましいとされている。本発明者らの検討によれば感光体に対して十分な電荷注入が可能な帯電部材の抵抗値は $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 以下であり、これ以上では印加電圧と帯電の間に差が生じ始め帯電電位の収束性に問題が生じることがわかっている。

【0011】しかしながら、このような抵抗値の低い帯電部材を実際に使用すると感光体表面に生じたキズ、ピンホールなどに対して帯電部材から過大なリーク電流が流れ込み、周辺の帯電不良や、ピンホールの拡大、帯電部材の通電破壊が生じ易い。

【0012】これを防止するためには帯電部材の抵抗値を $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 程度以上にする必要があるが、この抵抗値の帯電部材では先に述べたように感光体への電荷注入性が低下し、帯電が行われないという矛盾が生じてしまう。

【0013】そこで、接触方式の帯電装置もしくは該帯電装置を用いた画像形成方法について上記のような問題点を解消する、即ち、低抵抗の帯電部材では防止することのできなかった被帯電体上のピンホールリークという相反した特性を両立させることが望まれていた。

【0014】また、上述のように、被帯電部材に接触させた帯電部材を用いる画像形成方法においては、帯電部材の汚れ（スベント）による帯電不良により画像欠陥を生じ易く、耐久性に問題が生じる傾向にあり、被帯電部材への電荷注入による帯電においても、帯電部材の汚れによる帯電不良の影響を防止することが多数枚プリントを可能にするため急務であった。

【0015】そこで、本発明者らが、電荷注入による帯電に用いられる潜像担持体の表面層および、接触帯電部材について、鋭意検討した結果、接触帯電部材の抵抗

(B)を $10^4 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ 、潜像担持体の表面層の抵抗(A)を $10^4 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ にしたとき、十分な帯電性が得られ、高湿下での潜像の乱れ、所謂画像流れに対しては $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ 、さらに環境にわずかな帯電性を維持するためには $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ であることが好ましいことを見出した。

【0016】しかしながら、潜像担持体の表面層が帯電させられると、潜像担持体の表面層に残留している残留トナーは、潜像担持体と同極性になって付着力を失いやすい。この際、残留トナーの帯電量の絶対値が大きければ潜像担持体表面から遊離しにくい、低抵抗の表面層を有する潜像担持体と組み合わせた場合、表面層を介して

7 トナーの電荷が消失しやすく、残留トナーはより遊離しやすくなる。特に、クリーナーシステムに適用した場合、残留トナー量も多く、遊離トナーは露光器の周辺の空間を浮遊し、露光器のレンズの表面等に付着してしまう。その結果、光の透過量が変化し、光量ムラや光の拡散等が発生し、画像品位が低下してしまうという問題点があった。

【0017】このため、露光器のレンズの表面を頻繁にクリーニングする必要性が生じ、保守・管理の面で満足できなくなってしまう。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した電子写真装置及び画像形成方法を提供することにある。

【0019】すなわち、本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度の変化及びライン再現性の低下の生じない電子写真装置及び画像形成方法を提供することにある。

【0020】本発明のさらなる目的は、鮮明な画像特性を有し、かつ、ハーフトーンのガタツキのない電子写真装置及び画像形成方法を提供することにある。

【0021】本発明の別の目的は、環境にらず画像濃度が安定かつカブリのよい耐久安定性に優れた電子写真装置及び画像形成方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、電子写真感光体の周囲に、(i)該電子写真感光体の表面に接触して帯電するための帯電部材を有する帯電手段、(ii)該帯電された電子写真感光体に露光手段による露光により静電潜像を形成するための露光手段、(iii)該静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段及び(iv)該トナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写体に転写するための転写手段が、順次該電子写真感光体表面の移動方向に沿って配置されている電子写真装置において、該電子写真感光体の表面層が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、該帯電部材が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、該露光手段の上流およびまたは下流側に、トナーによる露光手段の汚染を防止するための電極を有する電界形成手段を有することを特徴とする電子写真装置である。

【0023】また、本発明は、電子写真感光体に接触配置された帯電部材を有する帯電手段に電圧を印加することにより、該電子写真感光体を帯電する帯電工程、該帯電された電子写真感光体に露光手段により光を照射することにより静電潜像を形成する露光工程、該形成された静電潜像をトナーを用いて現像することによりトナー画像を形成する現像工程、及び現像されたトナー画像を中間転写体を介して、又は介さずに転写体に転写する転写工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体の表面層が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、

該帯電部材が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値を有し、該露光手段の上流およびまたは下流側に、トナーによる露光手段の汚染を防止するための電極を有する電界形成手段を有することとを特徴とする画像形成方法である。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明においては、体積抵抗値(M)が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の帯電部材を、体積抵抗値(S)が $10^4 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の表面層を有する電子写真感光体に接触させ、この帯電部材に電圧を印加することによって、電子写真感光体を帯電させる。帯電部材の体積抵抗値(M)と電子写真感光体の表面層の体積抵抗値(S)とは、 $M < S$ であることが好ましい。 $M \geq S$ の場合には、電子写真感光体の微少な抵抗ムラを抱えやすく、均一な帯電と帯電時の絶縁破壊とのラチチュードが非常に狭くなってしまう。

【0025】本発明者らの検討では、磁性粒子を帯電部材として用いた場合、磁性粒子の抵抗を高めずに、転写残留トナーへの帯電付与能を長期にわたって維持する目的で、その表面に6以上の炭素数を有する直鎖状のアルキル基および/またはアミノ基を有するカップリング剤を有する磁性粒子を使用して転写残留トナーへの帯電を付与することが、浮遊トナーを減少させると同時に、露光手段の上流および/または下流側に近接した電極によって形成された電界によって、浮遊トナーが露光器のレンズの表面等に付着するのを防止するのに非常に効果的であることを見出した。

【0026】本発明におけるカップリング剤とは、同一分子内に加水分解可能な基と疎水基を有し、主素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムなどの中心元素に結合している化合物を示す。

【0027】本発明に使用されるカップリング剤の一例は、疎水基部分に炭素原子が6個以上直鎖状に連なるアルキル基の構成を含む。この構成を含むことによる効果としては、摩擦帯電的な面では、アルキル基の電子供与性により、特に摩擦帯電において残トナーにイオナス性電位を無視なく付与することが可能となる。さらに、アルキル基は酸化などに比較的強く、また、磁性粒子同士の摩擦などによる機械的あるいは熱的な劣化に対しても抵抗性がある。さらに、長鎖であるとして、前記の機械的あるいは熱的な劣化に対して分子鎖が切断されたとしても、残存部分はある程度の長さを有するアルキル基となり、摩擦帯電性という観点からは、長期にわたって変化が少なくなる。

【0028】この観点からアルキル基は、炭素数6個以上、好ましくは8個以上、さらに好ましくは12個以上直鎖状に連なることが必要であり、30個以下であることが好ましい。炭素数が6個未満であると、上記本発明の顕著な効果を得ることができず、30個を超えると、溶剤に不溶となる傾向にあり、磁性粒子表面に均一に処理することが難しくなり、さらに、処理された帯電用磁

性粒子の流動性が悪化し、帯電性が不均一となる傾向にある。

【0029】また、カップリング剤の存在量としては、カップリング剤をも含んだ帯電用磁性粒子全質量に対し0.0001重量%以上0.5重量%以下が好ましい。0.0001重量%より少ないとカップリング剤の効果が現れず、0.5重量%を超えると該帯電用磁性粒子の流動性が悪化し実用に供さなくなる。この意味で、更に好ましくは、0.001重量%以上0.2重量%以下の処理量が好ましく使用できる。

【0030】存在量は、加熱減量で評価することができ、加熱減量は、0.5重量%以下であることが好ましく、更に好ましくは、0.2重量%以下である。

【0031】ここで加熱減量とは、熱天秤による分析において、窒素雰囲気中での、温度150℃から800℃までの重量減少分である。

【0032】本発明においては、基本的に帯電用磁性粒子の表面は、カップリング剤のみにて処理されることが好ましいが、微量の樹脂成分をコートすることも可能である。この場合、カップリング剤の量に比して、同等程度以下の量が好ましい。

【0033】また、樹脂をコーティングした帯電用磁性粒子との併用も可能である。その場合の混合比率は、樹脂コート磁性粒子が帯電器中の全磁性粒子重量に対して50重量%以下が好ましい。50重量%を超えると本発明の帯電用磁性粒子の効果が薄れるからである。

【0034】本発明に用いられるカップリング剤としては、疎水基部分に、炭素原子が6個以上直鎖状に連なる構成を含むものであれば、チタン、アルミニウム、珪素、ジルコニウムなど中心元素を特に選ばないが、コストの点で、チタン、アルミニウム及び珪素であることが好ましい。

【0035】加水分解基としては、例えば、比較的親水性の高い、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基などのアルコキシ基などが用いられる。その他、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ハロゲン及びこれらの変性体なども用いられる。

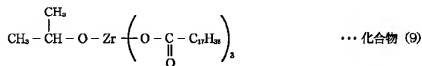
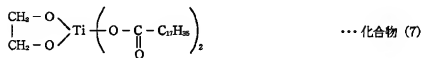
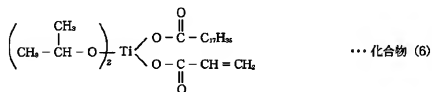
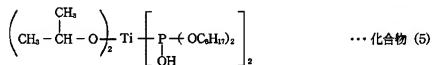
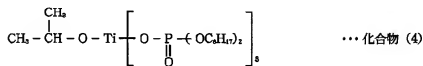
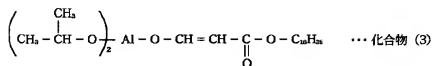
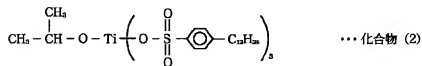
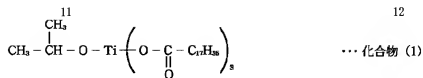
【0036】また、疎水基としては、その構造中に炭素原子が6個以上直鎖状に連なる構成を含むものであればよく、中心元素との結合形態においては、カルボン酸エステル、アルコキシ、スルホン酸エステル及び磷酸エステル構造を介して、あるいはダイレクトに結合していてもよい。更に疎水基の構造中に、エーテル結合、エポキシ基及びアミノ基などの官能基を含んでもよい。

【0037】特に、トナーとして負帯電性トナーを用いた場合、アミノ基を含有するシランカップリング剤を併用することが、特に高湿下での浮遊トナー防止に、より効果的である。

【0038】本発明に使用できる化合物の具体例を以下に示す。

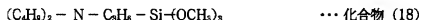
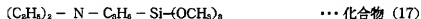
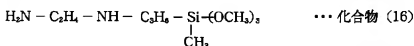
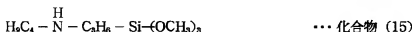
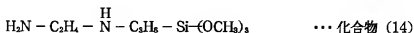
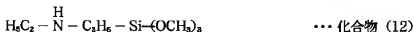
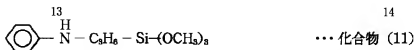
【0039】

【化1】



【0040】アミノ基を含有するシランカップリング剤
の具体例を以下に示す。

【0041】
【化2】



【0042】これらは一種または二種以上使用することができる。

【0043】本発明に使用できる帯電用磁性粒子は、その体積抵抗値が $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ 以下である。 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ より低いと、ピンホールリークを起こす傾向にあり、 $1 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ を超えると、感光体の帯電が不十分となり易い。

【0044】本発明における帯電用磁性粒子は、カップリング剤の処理量が、0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下で十分であるので、表面処理しない磁性粒子とほぼ同等の抵抗値が得られるため、導電性粒子分散樹脂を用いる場合などに比べて製造上の安定性、品質の安定性が高い。

【0045】本発明に用いられる帯電用磁性粒子のコアとなる磁性粒子としては、ストロンチウム、バリウム及び希土類などの所謂ハードフェライト、またはマグネタイト、銅、亜鉛、ニッケル及びマンガンなどのフェライトが用いられる。より好ましくは、鉄、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、ストロンチウム、マンガン、マグネシウム、リチウムなどのフェライトが用いられる。

【0046】磁性粒子の体積抵抗値は、図4に示すセルAに磁性粒子33を充填し、該磁性粒子に接するよう電極31及び32を配し、該電極間に電圧を印加し、その時ながれる電流を測定することで得た。測定条件は、温度23℃、相対湿度65%の環境で、充填磁性粒子と電極との接触面積 2cm^2 、厚み(d)1mm、上部電極に10kV、印加電圧100Vである。

【0047】本発明における帯電用磁性粒子の平均粒径は5~100 μm 、より好ましくは5~50 μm 、さらに好ましくは5~35 μm がよい。上記平均粒径が5 μm より小さい場合、帯電性は良好であるが、拘束力が低下し、結果として現像容器への混入などが生じ、現像時に潜像を乱す原因となってしまう。一方、100 μm より大きいと、磁性ブラシ粒子の穂が粗い状態となり、帯電ムラなどが生じやすく、画質劣化が起き易くなる。

【0048】磁性粒子の平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置HEROS（日本電子製）を用いて、0.5 μm ~200 μm の範囲を32対数分割して測定し、体積50%メジアン径をもって平均粒径とした。

【0049】本発明においては、使用されるトナーと帯電部材の磁性粒子間の摩擦帯電性においても好ましい範囲があり、帯電用磁性粒子100重量部に対して、使用されるトナー7重量部の割合にて、測定されるトナーのトリボ値が、感光体の帯電極性と同じであり、その絶対値が1~90mC/k g、好ましくは5~80mC/k g、更に好ましくは10~40mC/k gであることが好ましい。この範囲であると、トナーの取り込みと掃き出し及び感光体の帯電の特性に対し、特に良好な特性を示す。

【0050】トナーの摩擦帯電量の測定法を以下に示す。測定装置概略を図6に示す。

【0051】30℃、相対湿度80%環境下、24時間調湿した測定する磁性粒子40gにトナー2.8gを加えた混合物を、50~100ml容量のポリエチレン製

の瓶に入れ150回手で震盪する。次いで、底に500メッシュのスクリーン53のある金属製の測定容器52に前記混合物0.5gを入れ、金属製のフタ54をすする。この時の測定容器52全体の重量を秤りW1kgとする。次に吸引機(測定容器52と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口57から吸引し風量調節弁56を調節して真空計55の圧力を250mmAqとする。この状態で3分間吸引を行ない現像剤を吸引除去する。この時の電位計59の電位をV(ボルト)とする。ここで58はコンデンサーであり容量をC(mF)とする。また吸引後の測定機全体の重量を秤りW2(kg)とする。この現像剤のトリガ値(mC/kg)は、通常下式の如く計算される。

摩擦帯電量(mC/kg) = $CV / (W1 - W2)$

【0052】但し、本発明に用いられる磁性粒子は、粒径が細かいので、500メッシュのスクリーンでも相当量メッシュを抜けてしまうため、メッシュを抜けた磁性粒子については、トナーの摩擦帯電量とキャンセルすると考え、補正を含んだ以下の如く計算される。

【0053】あらかじめ秤量された磁性粒子の重量をM1、トナーをM2とし、この混合物のうちM3を500メッシュのスクリーン53のある金属製の測定容器52に入れたとき

摩擦帯電量(mC/kg) = $CV / \{M3 \times M2 / (M1 + M2)\}$ である。

【0054】本発明の電子写真装置においては、感光体に接触する帯電部材として磁気ブラシを用いるが、帯電手段の構成としては、該磁性粒子保持部材として、マグネットロール、または、内部にマグネットロールを持つ導電性スリーブを用い、その表面に磁性粒子を均一にコーティングしたものが好適に用いられる。

【0055】帯電用磁性粒子保持部材と感光体の最近接ギャップは、0.3mm～2.0mmが好ましく用いられる。0.3mmより近くなると印加電圧によっては、帯電用磁性粒子保持部材の導電性部分と感光体間にリークを生じ、感光体にダメージを与えることがある。

【0056】該帯電用磁気ブラシの移動方向は、感光体の移動方向に対して、その接触部分において順、逆を問わないが、転写残りのトナーの取り込み及び帯電均一性の観点からは逆方向に移動するのが好ましい。

【0057】該帯電用磁性粒子保持部材に保持される帯電用磁性粒子の量は、好ましくは50～500mg/cm²、更に好ましくは100～300mg/cm²である。この範囲であると、特に安定した帯電性を得ることができる。

【0058】帯電部材に印加する帯電バイアスは、本発明においては注入帯電法を用いるので、直流成分のみでも構わないが、若干の交流成分を加えると画質の向上が見られるので好ましい。直流成分は得ようとする感光

体の表面電位と同じ電圧が良いが、絶対値が若干大きい方が好ましい。交流成分としては、装置のプロセススピードにもよるが、100Hz～10kHz程度の周波数で、印加交流成分のピーク・ピーク間電圧は、1000V程度以下が好ましい。1000Vを超えると印加電圧に対して感光体上に電位が生じるので、潜像面が電位的に波打ち、カブリや濃度薄を生じることがある。印加する交流成分の波形は、サイン波、矩形波及び鋸歯などが使用できる。

【0059】また、帯電室内に余分の帯電用磁性粒子を保持し、循環させてもよい。

【0060】なお、本発明においては、磁気ブラシにより転写残トナーをちらすことができるので、転写残トナーが露光による静電潜像の形成に悪影響を及ぼすこともない。

【0061】本発明に用いられる電子写真感光体の好ましい態様の例を以下に説明する。

【0062】導電性基体としては、アルミニウムやステンレスなどの金属、アルミニウム合金や酸化インジウム-酸化錫合金などの合金、これら金属や合金の被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含ませた紙やプラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチックなどの円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。

【0063】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性の改良及び感光層の電気的破壊に対する保護などを目的として下引き層を設けても良い。下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトセルロース、エチレンアクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン及び酸化アルミニウムなどの材料によって形成される。その膜厚は通常0.1～10μm、好ましくは0.1～3μm程度である。

【0064】感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する単一層型と、電荷発生物質を含有する電荷発生層及び電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有する積層型に大別され、特性面からは積層型であることが好ましい。

【0065】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、スクワリウム色素、ビリウム塩類、チオビリウム塩類、トリフェニルメタン系色素及びセレンやアモルファスシリコンなどの無機物質などの電荷発生物質を適当な結着樹脂に分散し塗工する。あるいは蒸着することなどにより形成される。結着樹脂としては、広範囲な結着樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フ

エノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、及び酢酸ビニル樹脂などが挙げられる。電荷発生層中に含まれる結着樹脂の量は 80 重量%以下、好ましくは 0~40 重量%に選ぶ。また、電荷発生層の膜厚は 5 μm 以下、特に 0.05~2 μm が好ましい。

【0066】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には 5~40 μm である。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン及びフェナントレンなどの構造を有する多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジナゾール及びピラゾリンなどの含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；及びセレン、セレニテル、非晶質シリコン及び酸化カドミウムなどの無機化合物が挙げられる。

【0067】また、これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂などの樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾールやポリビニルアントラセンなどの有機光導電性ポリマーなどが挙げられる。

【0068】単層型の感光層は、上記電荷発生物質、電荷輸送物質及び結着樹脂を含有する溶液を塗工することによって形成される。

【0069】本発明において用いられる感光体は、支持体より最も離れた層、即ち表面層として電荷注入層を有する。この電荷注入層の体積抵抗値は、十分な帯電性が得られ、また、画像流れを起こにくくするために、 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ であることが好ましく、特に画像流れの点から $1 \times 10^7 \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 、更に環境変動なども考慮すると、 $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 未満では高湿環境で帯電電荷が表面方向に保持されないため画像流れを生じ易いことがあり、 $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ を超えると帯電部材からの帯電電荷を十分注入、保持できず、帯電不良を生じる傾向にある。このような機能層を感光体表面に設けることによって、帯電部材から注入された帯電電荷を保持する役割を果たし、更に光露光時にこの電荷を感光体支持に速く役割を果たし、残留電位を低減させる。また、本発明に係る帯電部材と感光体を用いることでこのような構成をとることによって、帯電開始電圧 V_{th} が小さく、感光体帯電電位を帯電部材に印加する電圧の直流成分のほとんど 90% 以上に収束させること、即ち、注入帯電を行うことが可能になった。

【0070】例えば、帯電部材に絶対値で 100~2000V の直流電圧を 1000mm/分以下のプロセスビードで印加したとき、本発明の電荷注入層を有する電

子写真感光体の帯電電位を印加電圧の 80% 以上、更には 90% 以上にすることができる。これに対し、従来の放電を利用した帯電によって得られる感光体の帯電電位は、印加電圧が絶対値で 700V の直流電圧であれば、約 30% に過ぎない絶対値で 200V 程度であった。

【0071】この電荷注入層は金属蒸着膜などの無機の層あるいは導電性微粒子を結着樹脂中に分散させた導電性微粒子樹脂分散層などによって構成され、蒸着膜は蒸着、導電性微粒子樹脂分散層はデビッキング塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法及びビーム塗工法などの適当な塗工法にて塗工することによって形成される。また、絶縁性の結着樹脂に光透過性の高いイオン導電性を持つ樹脂を混合、もしくは共重合させて構成するもの、または中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものでもよい。導電性微粒子分散層の場合、導電性微粒子の添加量は結着樹脂に対して 2~190 重量%であることが好ましい。2 重量%未満の場合には、所望の体積抵抗値を得にくくなり、また 190 重量%を超える場合には膜強度が低下してしまい電荷注入層が削り取られ易くなり、感光体の寿命が短くなる傾向にあるからである。

【0072】電荷注入層の結着樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれら樹脂の硬化剤などが単独あるいは 2 種以上組み合わせられて用いられる。更に、多量の導電性微粒子を分散させる場合には、反応性モノマーや反応性オリゴマーを用い、導電性微粒子などを分散して、感光体表面に塗工した後、光や熱によって硬化させることが好ましい。また、感光層がアモルファスシリコンである場合は、電荷注入層は SiC であることが好ましい。

【0073】また、電荷注入層の結着樹脂中に分散される導電性微粒子の例としては、金属や金属酸化物などが挙げられ、好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被覆酸化チタン、スズ被覆酸化インジウム、アンチモン被覆酸化スズ及び酸化ジルコニウムなどの超微粒子がある。これらは単独で用いても 2 種以上を混合して用いても良い。一般的に電荷注入層に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長より小さい粒径の方が小さいことが必要であり、本発明における表面層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては 0.5 μm 以下であることが好ましい。

【0074】また、本発明においては、電荷注入層が滑材粒子を含有することが好ましい。その理由は、帯電時に感光体と帯電部材の摩擦が低減されるために帯電ノイズが拡大し、帯電特性が向上するためである。特に滑材粒子として境界表面張力の低いフッ素系樹脂、シリコン系樹脂またはポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。更に好ましくはフッ素系樹脂、中でもポリテト

ラフルオロエチレン (PTFE) が好ましい。この場合、滑材粒子の添加量は、結着樹脂に対して 2~50 重量%、好ましくは 5~40 重量%である。2 重量%未満では、滑材粒子の量が十分ではないために、帯電特性の向上が十分ではなく、また 50 重量%を超えると、画像の分解能、感光体の感度が大きく低下してしまうからである。

【0075】かかるフッ素系樹脂粒子はポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリブッフェニレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体から選ばれた 1 種または 2 種以上から構成されているものである。市販のフッ素系樹脂粒子をそのまま用いることが可能である。0.3万~500万の数平均分子量のものが使用可能であり、0.01~10 μ m、好ましくは 0.05~2.0 μ m の径のものを使用可能である。

【0076】本発明における電荷注入層の膜厚は 0.1~10 μ m であることが好ましく、特に 1~7 μ m であることが好ましい。膜厚が 0.1 μ m 未満であると微小な傷に対する耐性がなくなり、結果として注入不良による画像欠陥を生じ、10 μ m を超えると注入電荷の拡散により画像が乱れ易くなってしまふ。

【0077】本発明における露光手段としては、レーザーや LED など公知の手段を用いることができる。なお、図 1 中、L は露光手段からの露光光である。

【0078】以下、本発明に係るカラー画像形成装置を図面に則して詳しく説明する。

【0079】図 1 は、本発明に係るカラー画像形成装置の構成図を示し、カラーリーダー部とカラープリンタ部によって構成されている。

【0080】「カラーリーダー部の構成」図 1 において、カラーリーダー部の上部には原稿台ガラス (プラテン) 301 が横設され、その上には原稿給紙装置 (DF) 302 が配置されている。原稿給紙装置 302 の代わりに、未図示の鏡面圧板を装着する構成もある。第 1 キャリッジ 314 内には、ハロゲンランプである光源 303、304、これら光源の光を原稿に集光する反射率 305、306、及び原稿からの反射光又は投影光を反射するミラー 307 が装着されている。また、第 2 キャリッジ 315 には、ミラー 307 からの反射光を更に CCD101 に集光するためのミラー 308、309 が装着されている。

【0081】また、CCD101 が実装された基板 311、二値変換部と遅延部を含む画像処理部 312、及び、他の I/F 等のインターフェイス (I/F) 部 31

3 を備えている。

【0082】なお、第 1 キャリッジ 314 は速度 V で、第 2 キャリッジ 315 は速度 V/2 で、CCD101 の電氣的走査 (主走査) 方向に対して垂直方向に、駆動手段 316 により機械的に移動することによって、原稿の全面を走査 (副走査) する。

【0083】原稿台ガラス上の原稿は光源 303、304 からの光を反射し、その反射光は CCD101 に導かれて電気信号に変換される。なお、CCD101 はカラーセンサーの場合、RGB のカラーフィルターが 1 ライン CCD 上に RGB 順にインラインに乗ったものでも、3 ライン CCD で、それぞれ R フィルタ、G フィルタ、B フィルタをそれぞれの CCD ごとに並べたものでも構わない、フィルタがオンチップ化、又はフィルタが CCD と別構成になったものでも構わない。

【0084】そして、その電気信号 (アナログ信号) は画像処理部 312 に入力され、クランプ & Amp. & S/H & A/D 部でサンプルホールド (S/H) され、アナログ画像信号のダークレベルを基準電位にクランプし、所定量に増幅される (上記処理順番は表記順とは限らない)、A/D 変換されて、例えば RGB 各 8 ビットのデジタル信号に変換される。

【0085】そして、RGB 信号はシェーディング部で、シェーディング補正及び黒補正が施された後、つなぎ & MTF 補正 & 原稿検知部で、CCD101 が 3 ライン CCD の場合、つなぎ処理はライン間の読取位置が異なるため、読取速度に応じてライン毎の遅延量を調整し、3 ラインの読取位置が同じになるように信号タイミングを補正し、MTF 補正は読取速度や変倍率によって読取の MTF が変わるため、その変化を補正し、原稿検知は原稿台ガラス上の原稿サイズを認識する。

【0086】読取位置タイミングが補正されたデジタル信号は入力マスキング部によって、CCD101 の分光特性及び光源 303、304 及び反射率 305、306 の分光特性を補正する。入力マスキング部の出力は外部 I/F 信号との切り換え可能なセレクト部に入力される。

【0087】セレクト部から出力された信号は、色空間圧縮 & 下地除去 & LOG 変換部 & 下地除去部に入力される。下地除去部に入力された信号は下地除去された後、原稿中の原稿の黒い文字かどうかを判定する黒文字判定部に入力され、原稿から黒文字信号を生成する。また、もう一つのセレクト部の出力が入力された色空間圧縮 & 下地除去 & LOG 変換部では、色空間圧縮は、読み取った画像信号がプリンタで再現できる範囲に入っているかどうか判断し、入っている場合はそのまま、入っていない場合は画像信号をプリンタで再現できるように補正する。そして、下地除去処理を行い、LOG 変換で RGB 信号から CMY 信号に変換する。

【0088】黒文字判定部で生成された信号とタイミングを補正するため色空間圧縮 & 下地除去 & LOG 変換部

10

20

30

40

50

の出力信号は、遅延部でタイミングを調整される。この 2 種類の信号はモアレ除去部でモアレが除去され、次いで、変倍処理部で、主走査方向に変倍処理される。

【0089】UCR & マスキング & 黒文字反映部で、変倍処理部で処理された信号は、CMY 信号が UCR 処理で CMYK 信号が生成され、マスキング処理部でプリンタの出力にあった信号に補正されると共に、黒文字判定部で生成された判定信号が CMYK 信号にフィードバックされる。

【0090】UCR & マスキング & 黒文字反映部で処理された信号は、 γ 補正部で濃度調整された後、フィルタ部でスムージング又はエッジ処理される。

【0091】以上、処理された信号は、二値変換部で 8 ビットの多値信号に変換される。なお、この変換方法は、ディザ法、誤差拡散法、誤差拡散の改良したものいづれかでも構わない。

【0092】[カラープリンタ部の構成] 図 1 において、Y 画像形成部 317、M 画像形成部 318、C 画像形成部 319、K 画像形成部 320 は、それぞれ、感光ドラム 342、343、344、345、帯電器 321、324、327、330、LED 部 210、211、212、213、現像器 322、325、328、331 を具備している。また、現像器 322、325、328、331 は、それぞれ現像スリーブ 345、346、347、348 を備えている。

【0093】ここで、それぞれの構成が同一なので Y 画像形成部 317 を詳細に説明し、他の画像形成部の説明は省略する。

【0094】Y 画像形成部 317 には、 117 mm/s の速度で回転する感光ドラム 342 が設けられ、その回りに帯電器 321、LED 部 210、現像器 322 などが配置されている。

【0095】帯電器 321 は、図 2 に示すようにスリーブ 500 を 140 mm/s の速度で矢印の方向に回転させることにより、低抵抗のフェリトキャリア 502 で誘電ブラシを形成することにより、感光ドラム 342 の表面を一様に帯電し、潜像形成の準備を行う。

【0096】次いで、現像器 322 により感光ドラム 342 上の潜像を現像して、トナー画像を形成する。

【0097】なお、現像器 322 には、現像バイアスを印加して現像するためのスリーブ 345 が含まれている。現像器 322 の図中下方には、転写帯電器 323 が転写ベルト 333 を挟んで配置され、転写ベルト 333 の背面からの放電を行い、感光ドラム 342 上のトナー画像を、転写ベルト 333 上の記録紙等へ転写する。

【0098】この転写後、感光ドラム 342 上に残留したトナー 19a は帯電器 321 に一旦取り込み、静電的特性を変化させて再び感光ドラム 342 上に戻し、現像器 322 がこれを回収して再利用する。

【0099】次に、記録紙などの上へ画像を形成する手

順について説明する。カセット 340、341 に格納された記録紙等はピックアップローラ 338、339 により 1 枚ごと給紙ローラ 336、337 で 110 mm/s で移動する転写ベルト 333 上に供給される。転写ベルト 333 は、Y 画像形成部 317、M 画像形成部 318、C 画像形成部 319、K 画像形成部 320 の下方に配置され、転写ベルトローラ 348 により駆動される。

【0100】転写ベルト 333 に給紙された記録紙は、転写ベルトローラ 348 と対の吸着帯電器 366 によって帯電され、転写ベルト 333 に吸着保持される。吸着帯電器 366 に隣接して紙先端センサ 367 が配置され、転写ベルト 333 上の記録紙等の先端が検知される。紙先端センサ 367 の検出信号は、プリンタ部からカラーリーダー部へ送られて、カラーリーダー部からプリンタ部にビデオ信号を送る際の副走査同期信号として用いられる。

【0101】この後、記録紙等は、転写ベルト 333 によって搬送され、画像形成部 317～320 において Y・M・C・K の順にその表面にトナー画像が形成される。

【0102】K 画像形成部 320 を通過した記録紙等は、転写ベルト 333 からの分離を容易にするため、除電帯電器 349 で除電された後、転写ベルト 333 から分離される。除電帯電器 349 に隣接して分離帯電器 350 が設けられ、記録紙等が転写ベルト 333 から分離する際の剥離放電による画像乱れが防止される。

【0103】分離された記録紙等は、トナーの吸着力を補って画像乱れを防止するために、定着前帯電器 351、352 で帯電された後、定着器 334 でトナー画像が熱定着された後、排紙トレイ 335 に排紙される。また、転写ベルト 333 は内外除電器 353 によって除電される。

【0104】次に、図 2 の Y 画像形成部を参照して電界形成時の動作について説明する。図 2 において、210 は LED 部、240 はレンズ部、220 と 230 は電界形成用電極である。すなわち、電極 220、230 に電圧を印加することにより、感光体表面へのトナー飛翔電界を形成し、レンズ面へのトナー付着による汚染を防止できる。ここで、電極は、レンズ面より 5mm 以上離れていることが望ましい。5mm 未満であると、電極からレンズ面へ電界が形成されやすくなり、トナー付着防止効果が抑制されてしまう。

【0105】より具体的には、転写残留トナーは帯電粒子 502 によって摩擦帯電され、負電荷を帯びているので、-1.5 ～ -0.5 kV の電圧を 220 と 230 に印加すれば、浮遊トナーは感光体上へ戻される動きをする。220 と 230 へ印加する電圧は、同じでも異なっても良い。さらに、湿度によって残留トナーの帯電性が変化するので、湿度によって印加電圧を変化さ

せても良い。

【0106】現像手段としては、特に選ばないが、現像手段が実質的なクリーニング手段でもあるシステム、すなわち、転写位置と帯電位置の間及び帯電位置と現像位置の間に転写後の電子写真感光体上に残留したトナーを回収し、貯蔵するクリーニング手段を有さない、所謂クリーナーレスシステムの場合、反転現像が好ましく、また、現像剤と感光体が接触するような構成が好ましい。例えば、接触二成分現像法、接触一成分法などが好適な現像方法として挙げられる。現像剤と転写残りトナーが感光体上に接触している場合、静電力的に、擦擦力加わり、効果的に転写残りのトナーを現像手段にて回収できる傾向にあるからである。現像に印加されるバイアスについては、その直流成分は、黒字部（反転現像の場合、露光部分）と白地部の電位の間にすることが好ましい。

【0107】転写手段としては、コロナ、ローラー及びペルトなど公知の方法が用いられる。

【0108】本発明においては、電子写真感光体と帯電部材、必要に応じて現像手段を一体に支持しカートリッジ化し、電子写真装置本体に装着自在のプロセスカートリッジにすることができる。図2中の23である。本発明においては、現像手段を電子写真感光体と帯電部材を有するカートリッジとは別体のカートリッジとすることができ。

【0109】本発明においては、転写残りトナーを一時的に回収した帯電器から、感光体表面を利用して、現像部分に搬送し回収再利用するために、感光体帯電バイアスを変更する必要はない。但し、実用上、転写材ジャムが生じた場合、あるいは画像比率の高い画像を連続して得る場合は、帯電器に混入する転写トナーが多くなることがある。

【0110】この場合は、電子写真装置の動作中、感光体上に画像を形成しない時を利用して、帯電器から現像機へとトナーを移動させても良い。この非画像形成時とは、前回転写時、後回転写時、転写材間などである。その場合、トナーが帯電器より感光体に移り易いような帯電バイアスに変更することも好ましく用いられる。帯電器から放出し易くする方法としては、交流成分のピーク間電圧を小さめにする、あるいは直流成分のみとする、さらに、ピーク間電圧を変えずに、波形を変更して交流実効値を下げる、などが挙げられる。

【0111】本発明に用いられるトナーは、重量平均粒径が1〜9μmであり、外添剤として重量平均粒径が0.012〜0.4μmの粒子を有している。外添剤の平均粒径は、好ましくは0.02〜0.3μmであり、より好ましくは0.03〜0.2μmである。

【0112】前述のように、帯電磁気ブラシ内では、現像の場合に比較して、磁性粒子同士の擦擦による負荷が非常に大きいが、本発明においては、磁気ブラシ中に混

入するトナー表面に前記粒径を有する外添剤が存在することにより、磁性粒子のトナーへの擦擦を柔らげることができるからである。特に、転写残りのトナーを再利用するクリーナーレスシステムにおいては、現像の観点からのトナーの劣化を防ぐことができるので好ましい。

【0113】粒径が0.012μmに満たないと上記効果をを得にくくなり、また、トナーが帯電部材から離れにくくなり、蓄積してしまう。一方、0.4μmを超える、トナーから脱落し易く、上記効果をを得にくくなり、また、トナーの流動性も悪くなり易く、トナーへの帯電が不均一になってしまう。

【0114】トナーとしては、上記条件以外に特に制限はないが、トナー飛散の観点からその転写効率において好ましい形態が存在する。つまり、磁気ブラシに突入する転写残りのトナーが少なければ、飛散する可能性のあるトナーの絶対量が少ないため本発明の電子写真装置との組み合わせ効果が大きい。トナーのその形状係数において、SF-1が100〜160であり、SF-2が100〜140、特にSF-1が100〜140であり、SF-2が100〜140の範囲のものは、転写性がいい傾向にある。特に重合法により形成され、形状係数が上記範囲にあるものが特に転写効率が良く好ましい。

【0115】SF-1、SF-2について、以下のように計測される。

【0116】例えば、日立製作所製FE-SEM（S-800）を用い1000倍に拡大した2μm以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェュエスを介して、例えばニコレ社製画像解析装置（Luxex 111）に導入し、解析を行い下式より得られた値とする。

【0117】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERIME)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面を示す。SF-1は、粒子の丸さの度合いを示し、SF-2は、粒子の凹凸を示す。両者が100に近ければ近い程形状が真球に近いことを示す。

【0118】本発明に用いられるトナーの外添剤としては、前述の特性を満足する0.012〜0.4μmのものであれば何ら構わないが、帯電の安定性や白色であるという点で、疎水化処理されたシリカ、チタニア、ジルコニアあるいはアルミナが好ましく、さらに、トナーの流動性を付与や環境安定性の点で、チタニアあるいはアル

ミナ、特にアモルファスアルミナが、さらに注入帯電性を阻害しないという点で、中抵抗のアナターゼ型チタニアが、より好ましい。

【0119】上記疎水化処理剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤の如きカップリング剤、シリコーンオイル、フッ素系オイル及び各種変性オイルの如きオイルが挙げられる。

【0120】上記の疎水化処理剤の中でも特にカップリング剤が、トナーの帯電の安定化、流動性付与の点で好ましい。

【0121】よって、本発明に用いる外添剤としては、特に好ましくは、カップリング剤を加水分解しながら表面処理を行ったアナターゼ型酸化チタン微粒子が、帯電の安定化や流動性の付与の点で極めて有効である。

【0122】上記の疎水化処理された無機微粉体は、好ましくは20～80%、より好ましくは40～80%の疎水化度を有することが良い。

【0123】無機微粉体の疎水化度が20%より小さいと、高温下での長期放置による帯電量低下が大きくなり易く、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となり、疎水化度が80%を超えると無機微粉体自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低温下でトナーがチャージアップし易くなる。

【0124】疎水化度の測定法は後述する。

【0125】トナーの重量平均粒径が1 μ m未満の場合には、キャリアとの混合性が低下し、トナー飛散やカブリ等の欠陥を生じ易くなり、9 μ mを超える場合には、微小ドット画像の再現性の低下、あるいは転写時の飛び散りなどが生じ易くなり、高画質化の妨げとなる。

【0126】本発明に使用されるトナーに含有される着色剤としては、公知の顔料種、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー及びベンジンイエローを使用することができ、その含有量としては、OHP用フィルムの透過性に対し敏感に反映するよう、トナー100重量部に対して好ましくは12重量部以下、より好ましくは2～10重量部が良い。

【0127】本発明に用いるトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばデフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛及びポリブタジエンビロリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、シリカ粒子、シリコーン樹脂粒子、アルミナ粒子及び有機樹脂粒子などの転写助剤があげられる。

【0128】本発明に用いるトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー及びエクストルダの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉

砕や分級によって得る方法、結着樹脂溶液中に着色剤の如きトナー原料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、または、結着樹脂を構成し得る重合性単量体に所定材料を混合した後、この懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造方法が応用できる。

【0129】本発明のトナーに使用する結着樹脂としては、各種の樹脂が用いられる。例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体及びスチレン-アクリル共重合体の如きスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂及びマレイン酸系樹脂があげられる。いずれの樹脂もその製造方法などは特に制約されるものではない。

【0130】本発明では特に比較的に容易に粒度分布がシャープで4～8 μ m粒径の微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合方法が特に好ましい。低軟化点物質を内包せしめる具体的方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に、少量の極性の大きな樹脂または単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆した、所謂コア/シェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用を有する分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件例えばローター周速・パス回数・攪拌羽根形状などの攪拌条件や容器形状、または、水溶液中での固形分濃度などを制御することにより所定のトナーを得ることができる。

【0131】本発明においてトナーの断面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスmiumを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用いトナーの断面形態を測定する方法が挙げられる。本発明においては、用いる低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0132】本発明に用いられる外殻樹脂としては、一般的に用いられるスチレン-（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びスチレン-ブタジエン共重合体を利用することができる。重合法においては、それらの単量体が好ましく用いられる。具体的には、スチレン、*o*-（*m*-, *p*-）-メチルスチレン及び*m*（*p*-）-エチルスチレンなどのスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エ

チル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル及び(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル及びアクリル酸アミドなどのエー系単量体が好ましく用いられる。

【0133】これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I111-P139~192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方、75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透視性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0134】外殻樹脂の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的G P Cの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解し得ない有機溶剤例えばクロロホルムなどを加え十分洗浄を行った後、T H F (テトラヒドロフラン)に可溶した溶液を孔径が0.3 μ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量(M_n)は、5000~1000000であり、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、2~100を示す外殻樹脂が本発明には好ましい。

【0135】本発明においては、コア/シェル構造を有するトナーを製造する場合、外殻樹脂中に低軟化点物質を内包化せしめるため、外殻樹脂の他に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、外殻樹脂または単量体と反応し得る不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。仮に不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂層を形成する単量体と架橋反応が起き、特に、フルカラー用トナーとしては、極めて高分子量になり四色トナーの混色には不利

となり好ましくない。

【0136】また、本発明においては、トナーの表面にさらに最外殻樹脂層を設けても良い。

【0137】該最外殻樹脂層のガラス転移温度は、耐ブロッッキング性のさらなる向上のため外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設計されること、さらに定着性を損なわない程度に架橋されていることが好ましい。また、該最外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0138】該最外殻層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。

【0139】①重合反応後半、または終了後、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤及び架橋剤などを溶解、分散したモノマー組成物を添加し、重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。

【0140】②必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤及び架橋剤などを含有したモノマー組成物から生成した乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱などにより固着させる方法。

【0141】③必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤及び架橋剤などを含有したモノマー組成物から生成した乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0142】一方、本発明の二成分系現像剤を構成する磁性キャリアとして従来好ましく用いられている鉄粉あるいは、銅-亜鉛-フェライトやニッケル-亜鉛-フェライトなどを使用すると、電子写真感光体上の潜像が乱され易い。

【0143】キャリア芯材としては、懸濁重合法によって製造されるマグネタイト含有重合法樹脂キャリアが好ましい。

【0144】重合法樹脂キャリアとしては、 Fe_3O_4 の他に、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 Li_2O 、 MnO またはそれらの混合物を含有するのが好ましい。

【0145】 Fe_3O_4 量 a としては、すべての酸化物基準で0.2~0.8(重量比)であることが好ましい。

【0146】上記式(1)において、 x が0.2未満の場合及び重合法樹脂キャリアにおいて Fe_3O_4 の量 a が0.2未満の場合には、磁気特性が低くなりキャリアの飛散や感光体表面の傷を生じさせやすく、 x が0.95を超える場合あるいは a が0.8を超える場合には、キャリア芯材の抵抗が低くなりやすく、芯材表面に多量の樹脂等を被覆しなくてはならず、キャリア粒子の合一などが生じ易くなり、好ましくない。

【0147】重合法樹脂キャリアとしては、その製法上、形状が球状になりやすく、かつシャープな粒度分布が達成できるため、通常のフェライトキャリアよりも小

粒径化しても、キャリアの感光体への付着に対しては有利である。したがってキャリアの50%粒径は10~45 μ m、好ましくは15~40 μ mを有することが良い。

【0148】本発明の磁性キャリア芯材粒子の表面を被覆する樹脂としては、特定の架橋性シリコーン樹脂、フッ素樹脂あるいはアクリル樹脂が好ましく使用できる。

【0149】磁性キャリア芯材粒子表面に樹脂被覆層を形成する方法としては、樹脂組成物を適当な溶媒に溶解し、得られる溶液中に磁性キャリア芯材粒子を浸漬し、しかる後に、脱溶媒、乾燥及び高温焼付けする方法、あるいは磁性キャリア芯材粒子を流動化系中で浮遊させ、前記樹脂組成物の溶解した溶液を噴霧・塗付し、乾燥及び高温焼付けする方法、単に磁性キャリア芯材粒子と樹脂組成物の粉体あるいは水系エマルジョンとを混合する方法などがいずれも使用できる。

【0150】本発明においては、ケトン類やアルコール類の如き極性溶媒を5重量%以上、好ましくは20重量%以上含む溶媒100重量部中に水を0.1~5重量部、好ましくは0.3~3重量部含有させた混合溶媒を使用する方法が、反応性シリコーンレジンを磁性キャリア芯材粒子に強固に付着させるために好ましい。水が0.1重量部未満では、反応性シリコーンレジンの加水分解反応が十分に行われず、磁性キャリア芯材粒子表面への薄層が均一な被覆が難しくなり、5重量部を超えると、反応制御が難しくなり、逆に被覆強度が低下してしまう。

【0151】本発明において、キャリアとトナーとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は二成分系現像剤中のトナー濃度として、1~15重量%、好ましくは3~12重量%、さらに好ましくは5~10重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1重量%未満では画像濃度が低くなり易く、15重量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、二成分系現像剤の耐用寿命を短くすることがある。

【0152】一方、一成分系現像剤を用いて画像形成を行う場合は、上記キャリアの機能を、トナー担持体を持たせる。

【0153】より詳細に説明する。図3は、本発明のトナーを使用して非磁性一成分現像を行う場合の現像装置の一例を示すが、必ずしもこれに限定されるものではない。171は電子写真感光体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段または静電記録手段により形成される。172は現像剤担持体であり、シリコーンゴム、ウレタンゴム、スチレン・ブタジエンゴム及びポリアミド樹脂などの弾性ゴムスリッパからなるのが好適である。本発明においては、必要に応じて好適な体積抵抗値を有するために、有機樹脂を含有させても良いし、有機微粒子あるいは無機微粒子を分散させてもよい。

【0154】非磁性一成分トナーは、ホップ173に

貯蔵されており、供給ローラー174により現像剤担持体上へ供給される。なお、供給ローラー174は現像後の現像剤担持体上のトナーのばざりも行っている。現像剤担持体上に供給されたトナーは、現像剤塗布ブレード175によって均一かつ薄層に塗布される。176は電源である。

【0155】現像剤塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、スリップ母線方向の縦圧として3~250g/cm、好ましくは10~20g/cmが有効である。当接圧力が3g/cmより小さい場合、トナーの均一塗布が困難になり、トナーの帯電量分布がブロードになり、カブリや飛散の原因となる。また当接圧力が250g/cmを超えると、トナーに大きな圧力がかかるため、トナー同士が凝集したり、あるいは粉砕されてしまうため好ましくない。当接圧力を3~250g/cmに調整することで小粒径トナー特有の凝集をほぐすことが可能になり、またトナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。現像剤塗布ブレードは、所望の極性にトナーを帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものを、用いることが好ましい。本発明においては、シリコーンゴム、ウレタンゴム及びスチレン・ブタジエンゴムなどが好適である。さらにポリアミド樹脂などでコートしても良い。また導電性ゴムなどを使用すれば、トナーが過剰に帯電するのを防ぐことができる。好ましい。

【0156】なお、本発明で提案した非磁性一成分現像剤において、充分な画像濃度を得るために、現像剤担持体上のトナー層の厚さを現像剤担持体と電子写真感光体との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交流電圧を印加しても良いが、本発明において特に好ましくは、転写後の残余のトナーを現像領域において、良好に回収、再利用するために、現像剤を電子写真感光体に接触させながら、現像バイアスを印加することにより行うことが好ましい。その際現像バイアスは、直流電圧だけでも良いし、必要に応じて交流電圧を重ねてもよい。

【0157】次に、上記二成分系現像剤を用いた本発明の電子写真装置について説明する。

【0158】この電子写真装置は、トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、現像領域で電子写真感光体上の静電潜像を該現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像するものである。

【0159】本発明の電子写真装置においては、現像スリップ（現像剤担持体）とこれに内蔵されたマグネットローラのうち、例えばマグネットローラを固定して現像スリップを単体で回転し、二成分系現像剤を現像スリップ上で循環搬送し、該二成分系現像剤にて電子写真感光体表面に保持された静電潜像を現像するものである。

【0160】キャリアの磁気特性は現像スリップに内蔵されたマグネットローラによって影響され、現像剤の現像特性及び搬送性に大きく影響を及ぼすものである。

【0161】本発明の電子写真装置においては、①該マグネットローラが反発極を有する極構成とし、②現像領域における磁束密度が $500 \sim 1200$ Gauss であり、③キャリアの飽和磁化が $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である場合には、画像の均一性及び階調再現性にすぐれ好適である。

【0162】本発明の電子写真装置においては、現像領域で現像バイアスを印加して静電潜像を二成分系現像剤のトナーで現像することが好ましい。

【0163】特に好ましい現像バイアスについて以下に 10 詳述する。

【0164】本発明の電子写真装置においては、電子写真感光体と現像剤担持体の間の現像領域に現像電界を形成するため、現像剤担持体に図 3 に示すような非連続の交流成分を有する現像電圧を印加することにより、電子写真感光体上の静電潜像を現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像することが好ましい。この現像電圧は、具体的には、現像領域で電子写真感光体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第 1 電圧と、現像剤担持体から電子写真感光体にトナーを向かわせる第 2 電圧と、 20 該第 1 電圧と該第 2 電圧の間の第 3 電圧とから構成される。

【0165】さらに、第 1 電圧と第 2 電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間、即ち、交流成分の作用している時間 (T_1) よりも、該第 1 電圧と該第 2 電圧との間の第 3 電圧を現像剤担持体に印加する時間、すなわち、交流成分の休止している時間 (T_2) を長くすることが、潜像担持体上でトナーを再配列させ潜像に忠実に再現する目的で特に好ましい。

【0166】具体的には、現像領域で電子写真感光体と 30 現像剤担持体との間に、電子写真感光体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から電子写真感光体にトナーが向かう電界を少なくとも 1 回形成した後、画像部ではトナーが現像剤担持体から電子写真感光体に向かい、非画像部では、トナーが電子写真感光体から現像剤担持体に向かう電界を所定時間形成することにより、電子写真感光体上の静電潜像を現像剤担持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像するものであり、この電子写真感光体から現像剤担持体にトナーが 40 向かう電界と現像剤担持体から電子写真感光体にトナーが向かう電界を形成する合計時間 (T_1) より、画像部ではトナーが現像剤担持体から電子写真感光体に向かい、非画像部では、トナーが電子写真感光体から現像剤担持体に向かう電界を形成する時間 (T_2) の方を長くすることが好ましい。

【0167】前述の特定の実現電界、すなわち交番電界を形成して現像する現像方法で、定期的に交番をオフする現像電界を用いて現像を行なうと、電子写真感光体へのキャリア付着がより発生しづらくなる。この理由は、 50 まだ明確ではないが以下のよう考えられる。

【0168】従来の連続的な正弦波あるいは矩形波においては、高画質濃度を達成しようとして電界強度を強くすると、トナーとキャリアは一体となって潜像領域と現像剤担持体の間を往復運動し、結果として電子写真感光体にキャリアが強く摺擦し、キャリア付着が発生する。この傾向は微粉キャリアが多い程顕著である。

【0169】しかるに、上述のような特定の交流電圧を印加すると、1 パルスではトナーあるいはキャリアが現像剤担持体と電子写真感光体間を往復しきらない往復運動をするため、その後の電子写真感光体の表面電位と現像バイアスの直流成分の電位差 V_{ext} が $V_{\text{ext}} < 0$ の場合には、 V_{ext} がキャリアを現像剤担持体から飛躍させるように働くが、キャリアの磁気特性とマグネットローラの現像領域での磁束密度をコントロールすることによって、キャリア付着は防止でき、 $V_{\text{ext}} > 0$ の場合には、磁界の力および V_{ext} がキャリアを現像剤担持体側に引きつけるように働き、キャリア付着は発生しない。

【0170】本発明の二成分系現像剤による画像形成を実施し得る電子写真装置を、先述の図 2 を用いて説明する。

【0171】図 2 において、電子写真装置は、電子写真感光体 (感光ドラム) 342 を有し、現像装置 4 にて、現像容器 16 の内部は、隔壁 17 によって現像室 (第 1 室) R_1 と攪拌室 (第 2 室) R_2 とに区画され、攪拌室 R_2 の上方には隔壁 17 を隔ててトナー貯蔵室 R_3 が形成されている。現像室 R_1 及び攪拌室 R_2 内には現像剤 19 が 60 収容されており、トナー貯蔵室 R_3 内には補給用トナー (非磁性トナー) 18 が収容されている。なお、トナー貯蔵室 R_3 には補給口 20 が設けられ、消費されたトナーに見合った量の補給用トナー 18 がこの補給口 20 を通って攪拌室 R_2 内に落下補給される。

【0172】現像室 R_1 内には搬送スクリュー 13 が設けられており、この搬送スクリュー 13 の回転駆動によって現像室 R_1 内の現像剤 19 は、現像スリーブ 11 の長手方向に向けて搬送される。同様に、貯蔵室 R_3 内には搬送スクリュー 14 が設けられ、搬送スクリュー 14 の回転によって、補給口 20 から攪拌室 R_2 内に落下したトナーを現像スリーブ 11 の長手方向に沿って搬送する。

【0173】現像剤 19 は、非磁性トナー 19a と現像 70 キャリア 19b とを有した二成分系現像剤である。

【0174】現像容器 16 の感光ドラム 342 に近接する部位には開口部が設けられ、該開口部から現像スリーブ 11 が外部に突出し、現像スリーブ 11 と感光ドラム 342 との間には間隙が設けられている。非磁性材にて形成される現像スリーブ 11 には、図示されないバイアスを印加するためのバイアス印加手段が配置されている。

【0175】現像スリーブ 11 内に固定された磁界発生 50 手段としてのマグネットローラ、即ち磁石 12 は、上述

したように、現像磁極Nとその下流に位置する磁極Sと、現像剤19を搬送するための磁極N、S、Sとを有する。磁石12は、現像磁極Sが感光ドラム342に対向するように現像スリープ11内に配置されている。現像磁極Sは、現像スリープ11と感光ドラム342との間の現像部の近傍に磁界を形成し、該磁界によって磁気ブラシが形成される。

【0176】現像スリープ11の下方に配置され、現像スリープ11上の現像剤19の厚厚を規制する規制ブレード15は、アルミニウムやSUS316の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード15の端部と現像スリープ11面との距離は300〜1000 μ m、好ましくは400〜900 μ mである。この距離が300 μ mより小さいと、磁性キャリアがこの間に入り現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布することができず、濃度が薄く、ムラの多い現像画像しか得られないという問題点がある。現像剤中に混在している不用品粒子による不均一塗布（所謂ブレードづまり）を防止するためには400 μ m以上が好ましい。1000 μ mより大きいと現像スリープ11上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制がえられず、感光ドラム342への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、非磁性ブレード15による現像規制が弱まりトナーのトリガが不足しカブリ易くなるという問題点がある。

【0177】この磁性キャリア粒子層は、現像スリープ11が矢印方向に回転駆動されても磁気力や重力に基づく拘束力と現像スリープ11の移動方向への搬送力との割合によってスリープ表面から離れるに従って動きが遅くなる。もちろん重力の影響により落下するものもある。

【0178】従って、磁極NとNの配設位置と現像キャリア粒子の流動性及び磁気特性を適宜選択することにより、現像キャリア粒子層は現像スリープに近い磁極N方向に搬送し移動層を形成する。この現像キャリア粒子の移動により現像スリープ11の回転に伴なって現像領域へ現像剤は搬送され現像に供される。

【0179】感光体342は、帯電用磁性粒子保持部材500に担持された磁性粒子502によって接触帯電された後、図示されない露光手段によって静電潜像が形成され、トナーによって現像像が形成される。

【0180】以下に、本発明における各物性の測定方法について述べる。

【0181】(1) キャリアの磁気特性の測定装置は、BHU-6型磁化測定装置（理研測定型）を用いる。測定試料は約1.0g秤量し内径7mm ϕ 、高さ10mmのセルにつめ、前記の装置にセットする。測定は印加磁場を徐々に加え最大3,000エルステッドまで変化させる。次いで印加磁場を減少せしめ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これよ

り、飽和磁化、残留磁化及び保磁力を求める。

【0182】(2) キャリアの体積抵抗値の測定図2に示すセルを用いて測定した。即ち、セルAにサンプルを充填し、該充填サンプル33に接するように電極31及び32を配し、該電極間に1000Vの直流電圧を印加し、その時流れる電流を電流計で測定することにより求めた。その測定条件は、温度23℃、相対湿度65%の環境で、充填サンプルのセルとの接触面積2cm²、厚み(d)3mm、上部電極の荷重15kgとす

る。

【0183】(3) トナー粒度（重量平均粒径）の測定トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-11型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いて測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、個数分布及び体積分布を出力するインターフェース（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解液溶液100〜150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1〜5ml加え、更に測定試料を2〜20mg加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1〜3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーによりアーチャーとして100 μ mアーチャーを用いて、2 μ m以上のトナーの体積及び個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径（D_v：各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする）、重量平均粒径（D_w）、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径（D_n）、及び体積分布から求めた体積基準の粒子比率）、個数分布から求めた個数基準の粒子比率を求めた。

【0184】(4) 外添剤の重量平均粒径の測定微量の界面活性剤を加えた蒸留水30〜50ml中に適量の試料を投入し、超音波発生機（株）トミー精工UD-200型）を用いて、出力2〜6で2〜5分間分散する。得られた分散液をセルに移し、気泡が抜けた後、あらかじめ測定温度を50℃に設定しておいたコールターカウンターN4（コールター社製）にセットする。試料を定温にするため10〜20分経過した後、測定を開始し、体積平均粒度分布及び重量平均粒径を求める。

【0185】(5) 外添剤の疎水化度の測定サンプル0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。マグネチックスターラーで溶液を攪拌しながら、ビュレットを用いてメタノールを滴下する。全サンプルが溶液中に懸濁されるまでに用いたメタノールの量の、メタノールと水の全量に対する割合

を外添剤の疎水化度とする。

【0186】(6)表面層の体積抵抗値の測定
本発明における電子写真感光体の表面層及びトナー担持体の表面層の体積抵抗値は、表面に金を蒸着させたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に表面層と同様の層(厚さ $3\mu\text{m}$)を作製し、これを体積抵抗測定装置(ヒューレットパッカード社製4140B pA METER)にて、温度 23°C 、相対湿度 65% の環境で 100V の電圧を印加して測定する。

【0187】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。「部」は「重量部」を示す。

【0188】(帯電用磁性粒子製造例1) MgO 8部、 MnO 8部、 SrO 4部、 Fe_2O_3 80部をそれぞれ微粒化した後、水を添加混合し、造粒した後、 1300°C にて焼成し、粒度を調整した後、平均粒径 $20\mu\text{m}$ のフェライト粒子(飽和磁化 $63\text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力 55 エルステッド)を得た。

【0189】上記フェライト粒子 100 部を、イソプロポキシトリノステアロイルチタネート(化合物

(1) 10 部と γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 10 部をトルエンに混合させた溶液を用いて、存在量が 0.1 部となるように表面処理して、帯電用磁性粒子aを得た。

【0190】この磁性粒子の平均粒径は $20\mu\text{m}$ であり、体積抵抗値は $2 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ であり、加熱減量は 0.1 重量%であった。

【0191】(帯電用磁性粒子製造例2) MgO 6部、 CaO 5部、 Fe_2O_3 89部を使用する以外は、帯電用磁性粒子製造例1と同様にして、帯電用磁性粒子bを得た。

【0192】この磁性粒子の平均粒径は $20\mu\text{m}$ であり、体積抵抗値は $3 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ であり、加熱減量は 0.1 重量%であり、飽和磁化は $60\text{Am}^2/\text{kg}$ であり、保磁力は 75 エルステッドであった。

【0193】(帯電用磁性粒子製造例3) 帯電用磁性粒子製造例1において用いたフェライト粒子に、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランを使用しない以外は同様にして処理量が 0.1 部となるように塗布することによって、帯電用磁性粒子cを得た。

【0194】この粒子の平均粒径は $21\mu\text{m}$ であり、体積抵抗値は $4 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ であり、加熱減量は 0.05 重量%であり、飽和磁化は $60\text{Am}^2/\text{kg}$ であり、保磁力は 75 エルステッドであった。

【0195】(帯電用磁性粒子製造例4) NiO 8部、 Li_2O 8部、 ZnO 4部、 Fe_2O_3 80部を使用する以外は、帯電用磁性粒子製造例1と同様にして、帯電用磁性粒子dを得た。

【0196】この粒子の平均粒径は $18\mu\text{m}$ であり、体

積抵抗値は $3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ であり、加熱減量は 0.05 重量%であり、飽和磁化は $55\text{Am}^2/\text{kg}$ であり、保磁力は 100 エルステッドであった。

【0197】(帯電用磁性粒子製造例5) フェライト粒子として、平均粒径 $65\mu\text{m}$ 、体積抵抗値 $4 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 、飽和磁化 $61\text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力は 0 の銅亜鉛フェライト粒子を用い、カップリング剤として、 n -ブチルトリエトキシシラン 0.05 部を用いた以外は、同様にして、帯電用磁性粒子eを得た。

【0198】この粒子の平均粒径は $23\mu\text{m}$ であり、体積抵抗値は $4 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ であり、加熱減量は 0.05 重量%であった。

【0199】(感光体製造例1) 感光体は負帯電用の有機光導電物質を用いた感光体であり、 $\phi 30\text{mm}$ のアルミニウム製のシリンドラ上に機能層を5層設けた。

【0200】第1層は導電層であり、アルミニウムシリンドラの欠陥などをなすため、またレーザ露光の反射によるモアレの発生を防止するために設けられている厚さ約 $20\mu\text{m}$ の導電性粒子分散樹脂層である。

【0201】第2層は正電荷注入防止層(下引き層)であり、アルミニウムシリンドラから注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果たし、 $6-66-610-12$ -ナイロンとメトキシメチル化ナイロンによって $10^6 \Omega\text{cm}$ 程度に抵抗調整された厚さ約 $1\mu\text{m}$ の中抵抗層である。

【0202】第3層は電荷発生層であり、ジスゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約 $0.3\mu\text{m}$ の層であり、露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

【0203】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドランを分散した厚さ $20\mu\text{m}$ の層であり、 P 型半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

【0204】第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂に SnO_2 超微粒子、さらに帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために粒径約 $0.25\mu\text{m}$ の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散した厚さ $3.5\mu\text{m}$ の層である。具体的には、酸素を欠損させて低抵抗化した粒径約 $0.03\mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を樹脂 100 部に対して 160 部、さらに四フッ化エチレン樹脂粒子を 30 部、分散剤を 2 部分散したものである。

【0205】これによって感光体1の表面層の体積抵抗値は、電荷輸送層単体の場合 $5 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ だったのに比べ、 $3 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ にまで低下した。

【0206】(感光体製造例2) SnO_2 粒子を光硬化性のアクリル樹脂 100 部に対して 300 部用いた以外は、感光体製造例1と同様に感光体2を作製した。

【0207】これによって感光体表面層の体積抵抗値

は、 $5 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ にまで低下した。

【0208】(感光体製造例3) SnO_2 を使用しない以外は同様にして、体積抵抗値 $4 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ の表面層を有する感光体3を作製した。

【0209】(シアントナー製造例1) イオン交換水710gに、0.1M- Na_3PO_4 水溶液450gを投入*

(モノマー) スチレン

n-ブチルアクリレート

(着色剤)

C. I. ビグメントブルー15:3

をボールミルにより微分散した後、

10

(荷電制御剤) サリチル酸金属化合物

(極性レジン) 飽和ポリエテル樹脂

(離型剤) エステルワックス (融点70℃)

を加え、60℃に加温したTK式ホモミキサー(特殊機工業製)を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10gを溶解し、重合性単量体組成物を調整した。

【0211】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、pH6に保ったままパドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で5時間反応させ、さらに、過硫酸カリウムを添加し80℃に昇温し、5時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムをpH11にて溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、※

縮合して得られたポリエステルの樹脂

フタロシアニン顔料

ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミ化合物

低分子量ポリプロピレン

上記原料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕で微粉砕した。さらに得られた微粉砕物を分級した後、機械的衝撃により球形化処理を行い、重量平均粒径が5.8 μm の青色の粉体(トナー粒子)を得た。

【0214】上記青色粉体100部と、水媒体中でn-C₁₈H₃₇-Si-(OCH₃)₃を親水性アナターゼ型酸化チタン微粉末100部に対して20部で処理した重量平均粒径0.05 μm 、疎水化度55%のアナターゼ型酸化チタン微粉末(3 $\times 10^4 \Omega \text{ cm}$)1.5部とをヘンシェルミキサーで混合しシアントナー2を得た。このトナーの重量平均粒径は5.8 μm 、SF-1は132、SF-2は128であった。

【0215】(現像キャリア製造例1)水媒体中にフェノール/ホルムアルデヒドモノマー(50:50)を混合分散した後、モノマー100部に対して、エポキシ基含有シランカップリング剤で表面処理した0.25 μm

*し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機工業製)を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液68gを徐々に添加し、HClを添加し、pH6のリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0210】一方、

165g

35g

15g

※重量平均粒径7.2 μm のシャープな着色懸濁粒子を得た。

【0212】得られた粒子100部に対して、水媒体中でイソブチルトリメトキシシランで処理した平均粒径0.05 μm 、BET100m²/gのアナターゼ型疎水性酸化チタン(7 $\times 10^4 \Omega \text{ cm}$)を0.5部、及びヘキサメチルジシラザンで処理した平均粒径0.06 μm 、BET40m²/gのシリカ微粉末0.7部を外添し、懸濁重合トナー1を得た。このトナーの重量平均粒径は7.2 μm 、SF-1は108、SF-2は112であった。

【0213】[シアントナー製造例2]プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸およびトリメリット酸を

100部

4部

4部

4部

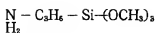
のマグネタイト粒子600部、0.6 μm のヘマタイト粒子400部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材(平均粒径33 μm 、飽和磁化38Am²/kg)を得た。この芯材を、0.1部のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを用いて、塗布機(細川ミクロン社製:ナウターミキサー)で50℃で処理した。

【0216】一方、トルエン20部、ブタノール20部、水20部、水40部を四つ口フラスコにとり、攪拌しながらCH₃SiCl₃1.5モルと(CH₃)₃SiCl_{1.2}1.0モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、60℃で1時間縮合反応を行った。その後縮合生成物であるシロキサンを水で十分に洗浄し、トルエノ-メチルエチルクトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固型分10%のシリコーンワニスを調製した。

【0217】このシリコーンワニスにシロキサン固型分100部に対して、2.0部のイオン交換水及び1.0部の下記アミノシランカップリング剤

【0218】

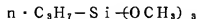
【化3】



及び5.0部のシランカップリング剤

【0219】

【化4】



を同時添加し、現像キャリア被覆液1を作製した。この溶液1を塗布機（細川ミクロン社製：ナウターミキサー）により、前述のキャリア芯材10部に、樹脂コート量が0.5部となるように塗布し、現像キャリア1を得た。この現像キャリアの5.0%粒径は33 μm で、体積抵抗値は2 $\times 10^{10}$ Ωcm であった。また、この現像キャリアの飽和磁化は38 Am^2/kg で、保磁力は40エルステッドであった。

【0220】（現像キャリア製造例2） MgO 15部、 CaO 10部、 Fe_2O_3 75部を使用する以外はキャリア製造例3と同様にして、5.0%粒径が35 μm で、体積抵抗値が4 $\times 10^{10}$ Ωcm の現像キャリア11を得た。この現像キャリアの飽和磁化は51 Am^2/kg で、保磁力は7エルステッドであった。

【0221】（現像キャリア製造例3）シリコンワニスに代り、フッ化ビニルデンタルメタクリレート共重合体を使用する以外はキャリア製造例1と同様にして、5.0%粒径が34 μm で、体積抵抗値が5 $\times 10^{10}$ Ωcm の現像キャリア11を得た。この現像キャリアの飽和磁化は38 Am^2/kg で、保磁力は10エルステッドであった。

【0222】（電子写真装置）電子写真装置としてレーザービームを用いたデジタル複写機（キヤノン製：GP55）を用意した。該装置の概略は、感光体の帯電手段としてコロナ帯電器を備え、現像手段として一成分ジャンピング現像法を採用した一成分現像器を備え、転写手段としてコロナ帯電器、ブレードクリーニング手段、帯電前露光手段を備える。また、帯電器、クリーニング手段及び感光体は一体型のユニット（プロセスカートリッジ）となっている。プロセススピードは150 mm/s である。このデジタル複写機を図2に示す如く改造した。

【0223】現像部分を一成分ジャンピング現像から、二成分現像剤を使用可能に改造を施した。更に、帯電部分にマグネットローラー501を内包した16 ϕ 導電性非磁性スリーブ500を配し、帯電用磁気ブラシ502を形成する（図2）。帯電用の導電性スリーブと感光体とのギャップは、0.5 mm と設定した。また、現像バイアスは-300Vの直流成分に図5の成分を重ねる。更にコロナ帯電器を用いた転写手段をローラー転写方式に変更し、帯電前露光手段を取り除いた。

【0224】更にクリーニングブレードを取り去り、クリーナーレス複写装置とした。

【0225】次に、露光部のレーザー部に変えてLED露光部を設け、その上/下流側に、電界形成用の電極を設置した。印加電圧は-1.5 kV とした。

【0226】実施例1

シアントナー1と現像キャリア1とをトナー濃度8%で混合してシアン現像剤を作製した。

【0227】前述の電子写真装置及び上記シアン現像剤を用いて、LED部へのトナー飛散・付着及び画像について評価した。但し、感光体の周速を150 mm/s 、帯電器の周速を180 mm/s とし、直流/交流電界（-700V, 1 $\text{kHz}/1.2 \text{ kVpp}$ ）を重畳印加し、クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト300V、カブリとの反転コントラスト150Vに設定し、図5の非連続の交流電界を使用し、32.5 $^{\circ}\text{C}/85\%$ 下で画出しを行い、さらに画像面積比率30%と6%のオリジナル原稿を用いて、5万枚の連続複写を行った。結果を表1に示す。

【0228】表1より、上述の電子写真装置は、画質も良好で、連続複写による画像変化も小さく、トナー飛散・付着も問題なく非常に良好であることがわかる。さらに、トナー再利用による問題がないことがわかる。

【0229】なお、トナー飛散・付着は、レンズ面をマイラーテープで採取し、マクベス濃度計RD-918を用い、マイラーテープのみのブランクとの差を濃度差で示した。0.04以下は優、0.04超0.08以下は良、0.08超0.12以下は可、0.12超は不良を示す。画像濃度は、マクベス濃度計RD-918を用いてオリジナル画像の1.4濃度部分について測定した。

1.4に近い方がオリジナルに忠実であることを示す。カブリは反射濃度計REFLECTOMETER MODEL TC-6DS（TOKYO DENSHOKU CO., LTD社製）を用いて測定した。プリント後の白地部の反射濃度5点の平均値をD_s、プリント前の白地部の反射濃度5点の平均値をD_rとしたときの、D_s-D_rをカブリ量とした。ベタ濃度ムラは、画像のベタ部分を上記マクベス濃度計で5点測定し、最大値から最小値を引いた値とした。いずれも0.04以下が優、0.04超0.08以下は良、0.08超0.12以下は可、0.12超は不良を示す。

【0230】比較例1

感光体2を使用する以外は実施例1と同様にして画出しを行ったところ、30%のオリジナル原稿を使用した場合、レンズ面へのトナー付着が2万枚時で目立った。また6%のオリジナル原稿では5万枚時にトナー付着が目立った。これは、感光体の抵抗が低くなりすぎ、トナーが感光体十分に保持できなかったためと考えられる。

【0231】比較例2

感光体3を使用する以外は実施例1と同様にして画出しを行ったところ、トナー付着は問題がないものの、カブリ抑制が悪化し、ベタ均一性も悪化した。これは、感光

体の抵抗が高く、注入による帯電能力が不十分だったためと考えられる。

【0232】実施例2

帯電用磁性粒子bを使用する以外は実施例1と同様にし
て画出しを行った。2万枚の連続複写では、実施例1同
様良好な結果が得られた。但し、さらに5万枚まで継続
したところ、ベタ均一性がわずかに悪化し、カブリが
0.8〜1.2%と若干悪化したものの、実用上問題の
ないレベルであった。これは、抵抗が高めのため、注入
性が若干低下したためと推測される。

【0233】実施例3

帯電用磁性粒子cを使用する以外は実施例1と同様にし
て画出しを行ったところ、カブリは問題はなく、5万枚
の評価でベタ均一性が低下したものの、問題のないレ
ベルであった。一方、トナー付着は、30%のオリジナル
原稿で予想以上に悪化したものの、実用上許容レベルで
あった。これは、処理剤にアミノシランを使用しなかつ
たために、トナーへの帯電付与性が低下したためと推測
される。

【0234】実施例4

シアントナー2を使用する以外は実施例1と同様にし
て画出しを行った。2万枚の連続複写では、実施例1同様
良好な結果が得られた。但し、さらに5万枚まで継続
したところ、カブリ、トナー付着とも悪化した。何と
か許容できるレベルであった。これは、トナーの形状が若
干いびつで、転写効率が低下し、転写残トナー残量が多
くなったためと推測される。

【0235】比較例3

飛散防止電極を使用しない以外は実施例1と同様にし
て画出しを行ったところ、初期は良好であったが、2万枚
の時点では、30%のオリジナル原稿でトナー付着が目
立ち画像にムラが発生したので評価を中止した。

【0236】比較例4

磁性粒子dを使用する以外は実施例1と同様にし
て画出しを行ったところ、初期から画像に異常が発生した。こ
れは、磁性粒子の抵抗が低いために、リークが発生して
しまったためと推測される。

【0237】実施例5

磁性粒子eを使用する以外は実施例1と同様にし
て画出しを行ったところ、トナー付着が若干みられ、5万枚の
時点でカブリ抑制が若干悪化したものの、まったく問題
のないレベルであった。これは、カップリング剤の炭素
数が4であるため、耐久寿命が若干低下したためと推測
される。

【0238】実施例6

使用したシアン現像剤と同様に、イエロー現像剤、
マゼンタ現像剤、ブラック現像剤を得た。上記4色の現
像剤を図1に示す構成の電子写真装置を入れ、クリーニ
ングユニットを使用せず、イエロー、マゼンタ、シア
ン、ブラックの色順で3万枚の画出しを行ったところ、
画像濃度変化も小さく、カブリもない良好な結果が得ら
れた。但し、印加電圧などは実施例1と同様で、各トナ
ーの製造方法は以下の通りである。

【0239】[イエロートナーの製造例] C. 1. ビグ
メントブルー15:3に代えてC. 1. ビグメントイエ
ロー9:3部とソルベントイエロー16:2 3部を用い
ることを除いては、シアントナー製造例1と同様にし
てイエロートナー粒子を得、同様にアナターゼ型酸化チ
タン微粉末およびシリカ微粉末と混合してイエロートナ
ーを得た。

【0240】[マゼンタトナーの製造例] C. 1. ビグ
メントブルー15:3に代えてキナクリドン染料を用い
ることを除いては、シアントナー製造例1と同様にし
てマゼンタトナー粒子を得、同様にアナターゼ型酸化チ
タン微粉末およびシリカ微粉末と混合してマゼンタトナ
ーを得た。

【0241】[ブラックトナーの製造例] C. 1. ビグ
メントブルー15:3に代えてカーボンブラックを用い
ることを除いては、シアントナー製造例1と同様にし
てブラックトナー粒子を得、同様にアナターゼ型酸化チ
タン微粉末およびシリカ微粉末と混合してブラックトナ
ーを得た。

【0242】

【表1】

10

20

30

			画像速度						トナー濃度						カブリ						ベタ均一性					
			初期			5万枚			2万枚			5万枚			2万枚			5万枚			2万枚			5万枚		
			30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%	30%	6%
	トナー	増幅防止電極	帯電部材	感光体																						
実施例1	No1	有り		No1	磁性粒子a	1.41	1.40	1.38	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優	優
比較例1	No1	有り		No2	磁性粒子a	1.43	1.40	中止	1.35	不良	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止
比較例2	No1	有り		No3	磁性粒子a	1.33	1.30	中止	中止	不良	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止
実施例2	No1	有り		No1	磁性粒子b	1.40	1.40	1.43	1.39	優	優	良	良	良	優	優	可	良	優	優	優	優	可	良	優	良
実施例3	No1	有り		No1	磁性粒子c	1.41	1.40	1.40	1.41	優	優	可	良	良	優	優	良	優	良	優	優	優	良	優	良	優
実施例4	No2	有り		No1	磁性粒子a	1.39	1.40	1.37	1.34	良	良	可	良	良	良	良	可	良	可	良	優	優	可	良	可	良
比較例3	No1	無し		No1	磁性粒子a	1.42	1.40	中止	中止	不良	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止	不良	中止
比較例4	No1	有り		No1	磁性粒子d	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止
実施例5	No1	有り		No1	磁性粒子e	1.39	1.40	1.37	1.36	良	優	可	良	良	良	良	可	良	可	良	優	優	可	良	可	良

【0243】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、露光部位へのトナー飛散もなく電子写真感光体への注入帯電性に優れ、現像領域における潜像の乱れなども発生しない、高画質及び高耐久性の電子写真装置及び画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真装置の概略図を示す。

【図2】本発明のドラム周りの概略図を示す。

【図3】非磁性一成分現像を行う場合の現像装置の概略図である。

【図4】磁性粒子の抵抗測定に用いる装置の概略断面図

を示す。

【図5】実施例で用いる交流電圧を示す図である。

【図6】トナーの摩擦帯電量を測定するために用いる装置の説明図である。

【符号の説明】

4 現像装置

11 現像スリーブ（現像剤担持体）

12 マグネットローラ

18 補給用トナー

19 現像剤

19a トナー

* 19b キャリア

21 搬送スリーブ

210 LED部（露光手段）

220 電界形成用電極

230 電界形成用電極

321 帯電器

342 感光ドラム

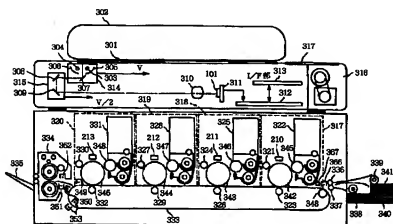
500 スリーブ

501 マグネットローラ

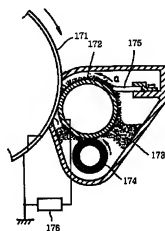
10 502 帯電粒子（磁性粒子）

*

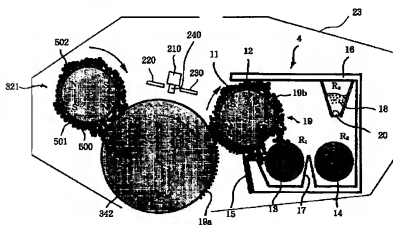
【図1】



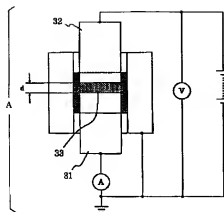
【図3】



【図2】



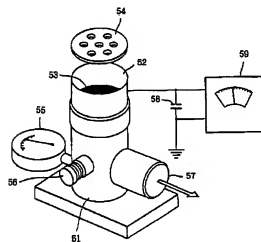
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

G 0 3 G 15/02
15/08

識別記号

1 0 1
5 0 7

F I

G 0 3 G 9/10

テマコード' (参考)

3 3 1

3 5 2

3 5 4

15/08

5 0 7 B

(72) 発明者 谷内 信也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 勝田 恭史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 溝江 希克

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

F ターム (参考) 2H003 BB11 CC04 EE11
2H005 AA08 AA15 AB09 BA02 BA03
BA06 BA15 CA11 CA12 CA17
CB03 CB04 CB07 CB13 EA02
EA05 EA07 FA02
2H068 AA03 AA05 AA08 BB06 BB31
BB59 CA37
2H076 AB05 AB82
2H077 AA11 AA37 AC02 AC04 AD02
AD06 AD13 AD36 DB08 EA03
EA14 EA15 GA17